

S

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-329281

(43)Date of publication of application : 15.12.1998

(51)Int.CI. B32B 27/30

(21)Application number : 09-143953 (71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 02.06.1997 (72)Inventor : ARAKI TAKAYUKI
TANAKA YOSHITO
KUMEGAWA MASAHIRO
OKA NORITOSHI
SANEMASA HISATO
SHIMIZU TETSUO

(54) TRANSLUCENT COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a translucent composite material which is prepared by applying to a translucent base a material constituted of a fluorine-containing polymer excellent in the adhesion to the base, with transparency maintained, without necessitating complicated processes and further to obtain the translucent composite material which is excellent in heat resistance, non-tackiness, stainproof properties, chemical resistance, weather resistance, scatter preventing properties, sliding properties and water repellency.

SOLUTION: This composite material is prepared by a method wherein a material constituted of a functional-group-containing and fluorine-containing ethylene polymer prepared by copolymerization of (a) at least one kind of monomer of 0.05-30 mol.% out of functional-group-containing and fluorine-containing ethylene monomers each having at least one kind of functional group selected from the group comprising a hydroxyl group, a carboxyl group, a carboxylic acid salt, a carboxyester group and an epoxy group and (b) at least one kind of monomer of 70-99.95 mol.% out of fluorine-containing ethylene monomers not having the aforesaid functional group is applied to a translucent base.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特開平10-329281

(43)公開日 平成10年(1998)12月15日

(51)Int.C1.⁶
B 32 B 27/30

識別記号

F I
B 32 B 27/30

D

審査請求 未請求 請求項の数14 O L

(全19頁)

(21)出願番号 特願平9-143953

(22)出願日 平成9年(1997)6月2日

(71)出願人 000002853
ダイキン工業株式会社
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅
田センタービル

(72)発明者 荒木 孝之
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工
業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 田中 義人
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工
業株式会社淀川製作所内

(74)代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】透光性複合材

(57)【要約】

【課題】複雑な工程を必要とすることなく、基材への接着性に優れた含フッ素重合体からなる材料を透明性を維持しつつ透光性基材に適用してなる透光性複合材を提供すること。さらに、耐熱性、非粘着性、防汚性、耐薬品性、耐候性、飛散防止性、摺動性、撥水性に優れている透光性複合材をうること。

【解決手段】(a) ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボン酸塩、カルボキシエステル基およびエポキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する官能基含有含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.05~30モル%と(b)前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体70~99.95モル%とを共重合してなる官能基含有含フッ素エチレン性重合体からなる材料を透光性基材に適用してなる透明性を維持した透光性複合材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボン酸塩、カルボキシエステル基およびエポキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する官能基含有含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.05～30モル%と(b)前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体70～99.95モル%とを共重合してなる官能基含有含フッ素エチレン性重合体からなる材料を透光性基材に適用してなる透明性を維持した透光性複合材。

【請求項2】 前記官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a)が式(1)：



(式中、Yは-CH₂OH、-COOH、カルボン酸塩、カルボキシエステル基またはエポキシ基、XおよびX¹は同じかまたは異なり水素原子またはフッ素原子、R₂は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基、炭素数1～40の含フッ素オキシアルキレン基、炭素数1～40のエーテル基を含む含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキレン基を表す)で示される少なくとも1種の官能基含有含フッ素エチレン性単量体である官能基含有含フッ素エチレン性重合体を透光性基材に適用してなる請求項1記載の透明性を維持した透光性複合材。

【請求項3】 前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)が、テトラフルオロエチレンである官能基含有含フッ素エチレン性重合体を透光性基材に適用してなる請求項1または2記載の透明性を維持した透光性複合材。

【請求項4】 前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)が、テトラフルオロエチレン85～99.7モル%と式(2)：



(式中、R₂はCF₃またはOR₂²(R₂²は炭素数1～5のパーカルオロアルキル基)で示される単量体0.3～15モル%との混合単量体である官能基含有含フッ素エチレン性重合体を透光性基材に適用してなる請求項1または2記載の透明性を維持した透光性複合材。

【請求項5】 前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)が、テトラフルオロエチレン40～80モル%とエチレン20～60モル%とその他の共重合可能な単量体0～15モル%以下の混合単量体である請求項1または2記載の透明性を維持した透光性複合材。

【請求項6】 前記官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a)0.01～30モル%と前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)としてフッ化ビニリデン70～99.9モル%とを共重合してなる官能基含有含フッ素エチレン性重合体からなる材料を透光性基材に適用してなる請求項1または2記載の透明性を維持した

透光性複合材。

【請求項7】 前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)が、フッ化ビニリデン70～99モル%とテトラフルオロエチレン1～30モル%との混合単量体、フッ化ビニリデン50～99モル%とテトラフルオロエチレン0～30モル%との混合単量体、またはフッ化ビニリデン60～99モル%とテトラフルオロエチレン0～33モル%とヘキサフルオロプロピレン1～10モル%との混合単量体である請求項1または2記載の透明性を維持した透光性複合材。

【請求項8】 前記請求項1～7のいずれかに記載の官能基含有含フッ素エチレン性重合体が塗料の形態で透光性基材に適用されてなる透明性を維持した透光性複合材。

【請求項9】 前記請求項1～7のいずれかに記載の官能基含有含フッ素エチレン性重合体が水性分散液の形態で透光性基材に適用されてなる透明性を維持した透光性複合材。

【請求項10】 前記請求項1～7のいずれかに記載の官能基含有含フッ素エチレン性重合体が粉体塗料の形態で透光性基材に適用されてなる透明性を維持した透光性複合材。

【請求項11】 前記請求項1～7のいずれかに記載の官能基含有含フッ素エチレン性重合体がフィルムの形態で透光性基材に適用されてなる透明性を維持した透光性複合材。

【請求項12】 前記透光性基材がガラス基材である請求項1～7記載の透明性を維持した透光性複合材。

【請求項13】 前記透光性基材が透明樹脂基材である請求項1～7記載のいずれか記載の透明性を維持した透光性複合材。

【請求項14】 前記透光性基材がポリカーボネートである請求項13記載の透明性を維持した透光性複合材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱性、耐候性、非粘着性、防汚性、耐薬品性、摺動性、撥水性などならびに、特にガラスなどの透光性基材に対する接着性に優れた含フッ素重合体を透明性を維持した状態で基材に適用してなる透光性複合材に関する。

【0002】

【従来の技術】 ガラスやポリカーボネートで代表される透明な基材は、建築用窓ガラスや自動車用フロントガラスのみならず、オーブンレンジ類、ガステーブルなどの調理機器のとびら、電球、管球類、薬液瓶など種々の用途に用いられており、各用途に応じて、耐候性、防汚性、耐熱性、非粘着性、飛散防止性、耐薬品性などの性能を付与することが望まれている。

【0003】 また一方、含フッ素樹脂は特に耐熱性、防

汚性、非粘着性、耐薬品性、耐候性に優れ、それらを用いて被膜用の形態としたフィルムや塗料は最適の材料といえる。

【0004】しかし、含フッ素樹脂は、その優れた非粘着性に起因して、ガラスや合成樹脂などの基材との接着性が充分ではないという本質的な問題がある。

【0005】透明性を求めるガラス基材などへの含フッ素樹脂塗料の接着に際しては、基材表面をシランカップリング剤で処理したり、シリコーン樹脂を含フッ素樹脂塗料に添加したりして接着性の改良を試みている（特公昭54-42366号公報、特開平5-177768号公報など）が、接着性の向上が不充分であり、かつ耐熱性が低下し、焼成時や高温使用時に剥離や発泡、着色をおこしやすい。

【0006】なかでも特に特公平3-80741号公報には、含フッ素樹脂を粉体塗装した電球について記載されているが、ガラスと接着させるための基材の粗面化、シランカップリング剤などのプライマーの塗布、ガラスファイバー入りの含フッ素樹脂粉体の塗布を行なっており、工程が複雑、粗面化やガラスファイバーによる透光性低下、プライマーの着色などの問題があり、そもそも接着力自体が不充分である。

【0007】一方、含フッ素樹脂塗料として、ヒドロキシル基やカルボキシル基など官能基を含むハイドロカーボン系（非フッ素系）単量体を共重合したものが検討されているが、これらはそもそも、耐候性を主目的として検討されたもので、耐熱性（たとえば200～350°C）や非粘着性、耐薬品性、摺動性を必要とする用途では使用困難である。

【0008】つまり官能基を含むハイドロカーボン系（非フッ素系）単量体を共重合したものは、高温での加工または使用時にその単量体構成部分から熱分解が起こりやすく、塗膜破壊、着色、発泡、剥離などが生じて透明性が低下し、さらにフッ素樹脂の優れた性能が低下し含フッ素樹脂塗装の目的を達成することができないものである。

【0009】また、含フッ素重合体は一般的に機械的強度や寸法安定性が不充分であり、価格的に高価である。そこで、これらの欠点を最小とし、かつ含フッ素重合体が本来有する前記長所を最大限に生かすために、フィルムの形態での適用も検討されている。

【0010】しかし、含フッ素重合体は前記のとおり本来接着力が小さく、含フッ素重合体をフィルムの形態で他の材料（基材）と直接接着させることは困難である。たとえば、熱融着などで接着を試みても、接着強度が不充分であったり、ある程度の接着強度があったとしても基材の種類により接着強度がばらつきやすく、接着性の信頼性が不充分であることが多かった。

【0011】含フッ素重合体フィルムと基材とを接着させる方法として、

1. 基材の表面をサンドブラスター処理などで物理的に粗面化する方法、

2. 含フッ素樹脂フィルムにナトリウムエッティングなどの化学的処理、プラズマ処理、光化学的処理などの表面処理を行なう方法、

3. 接着剤を用いて接着させる方法

などが主に検討されているが、前記1、2については、別途の処理工程が必要となり、工程が複雑で生産性がわるい。また、基材の種類や形状が限定される。さらに、

10 えられる接着力も不充分であり、フッ素樹脂本来の性能が低下しやすい。また、処理フィルムの着色が大きく、えられる複合材の透明性が低下する。さらに、ナトリウムエッティングなどの薬品を使用する方法は安全性にも問題がある。

【0012】前記3の接着剤の検討も種々行なわれている。一般的のハイドロカーボン系（非フッ素系）の接着剤は接着性が不充分であるとともに、それ自体の耐熱性が不充分で、一般に高温での成形や加工を必要とする含フッ素重合体フィルムの接着加工条件では、耐えられず、分解による剥離や着色や透明性低下などをおこす。前記接着剤を用いた複合体も接着剤層の耐熱性、耐薬品性、耐水性が不充分であるために、温度変化や環境変化により接着強度が維持できなくなり、信頼性に欠ける。

【0013】一方、官能基を有する含フッ素重合体を用いた接着剤組成物による接着の検討が行なわれている。

【0014】たとえば含フッ素重合体に無水マレイン酸やビニルトリメトキシシランなどに代表されるカルボキシル基、カルボン酸無水物残基、エポキシ基、加水分解性シリル基を有するハイドロカーボン系単量体をグラフト重合した含フッ素重合体を接着剤に用いた報告（たとえば特開平7-18035号、特開平7-25952号、特開平7-25954号、特開平7-173230号、特開平7-173446号、特開平7-173447号各公報）やヒドロキシルアルキルビニルエーテルのような官能基を含むハイドロカーボン系単量体をテトラフルオロエチレンやクロロトリフルオロエチレンと共に重合した含フッ素共重合体と、イソシアナート系硬化剤との接着性組成物を硬化させ、塩化ビニル樹脂とコロナ放電処理されたETFEとの接着剤に用いた報告（たとえば特開平7-228848号公報）がなされている。

【0015】これら、ハイドロカーボン系の官能基モノマーをグラフト重合または共重合した含フッ素樹脂を用いた接着剤組成物は耐熱性が不充分で、含フッ素樹脂フィルムとの複合体を高温で加工するときや、高温で使用するときに分解・発泡などが起き接着強度を低下させたり、剥離したり、着色し、透明性が低下したりする。また前記特開平7-228848号公報記載の接着性組成物では、含フッ素樹脂フィルムはコロナ放電処理を必要とする。

50 【0016】このように、透光性複合材として、透明性

を維持しつつ、ガラスなどの透光性基材と強固に接着した材料はない。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】叙上の事実に鑑み、本発明の目的は、複雑な工程を必要とすることなく、基材への接着性に優れた含フッ素重合体からなる材料を透明性を維持しつつ透光性基材に適用してなる透光性複合材を提供することにある。

【0018】本発明の透光性複合材は、さらに、耐熱性、非粘着性、防汚性、耐薬品性、耐候性、飛散防止性、摺動性、撥水性に優れている。

10

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a) ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボン酸塩、カルボキシエステル基およびエポキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する官能基含有含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.05~30モル%と(b) 前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体70~99.95モル%とを共重合してなる官能基含有含フッ素エチレン性重合体からなる材料を透光性基材に適用してなる透明性を維持した透光性複合材に関する。

20

【0020】このばあい、前記官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a)が式(1) :



(式中、Yは-CH₂OH、-COOH、カルボン酸塩、カルボキシエステル基またはエポキシ基、X¹およびX²は同じかまたは異なり水素原子またはフッ素原子、R₂は炭素数1~40の2価の含フッ素アルキレン基、炭素数1~40のエーテル基を含む含フッ素アルキレン基または炭素数1~40のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキレン基を表す)で示される少なくとも1種の官能基含有含フッ素エチレン性単量体であるのが好ましい。

30

【0021】また、前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)が、テトラフルオロエチレンであるのが好ましい。

【0022】また、前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)が、テトラフルオロエチレン85~99.7モル%と式(2) :



(式中、R₂¹はCF₃またはOR₂² (R₂²は炭素数1~5のパーカルオロアルキル基)で示される単量体0.3~15モル%との混合単量体であるのが好ましい。

40

【0023】また、前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)が、テトラフルオロエチレン40~80モル%とエチレン20~60モル%とその他の共重合可能な単量体0~15モル%以下の混合単量体であるのが好ましい。

【0024】また、前記官能基含有含フッ素エチレン性

50

単量体(a)0.01~30モル%と前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)としてフッ化ビニリデン70~99.9モル%とを共重合してなる官能基含有含フッ素エチレン性重合体からなる材料を透光性基材に適用してなるのが好ましい。

【0025】また、前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)が、フッ化ビニリデン70~99モル%とテトラフルオロエチレン1~30モル%との混合単量体、フッ化ビニリデン50~99モル%とテトラフルオロエチレン0~30モル%とクロロトリフルオロエチレン1~20モル%との混合単量体、またはフッ化ビニリデン60~99モル%とテトラフルオロエチレン0~33モル%とヘキサフルオロプロピレン1~10モル%との混合単量体であるのが好ましい。

【0026】また、前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体が塗料の形態で透光性基材に適用されてなるのが好ましい。

【0027】また、前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体が水性分散液の形態で透光性基材に適用されてなるのが好ましい。

【0028】また、前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体が粉体塗料の形態で透光性基材に適用されてなるのが好ましい。

【0029】また、前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体がフィルムの形態で透光性基材に適用されてなるのが好ましい。

【0030】また、前記透光性基材がガラス基材であるのが好ましい。

【0031】また、前記透光性基材が透明樹脂基材であるのが好ましい。

【0032】また、前記透光性基材がポリカーボネートであるのが好ましい。

【0033】

【発明の実施の形態】本発明者は前記目的を達成するために検討を重ねた結果、含フッ素重合体本来の耐熱性、耐候性、防汚性、非粘着性、撥水性を失なわいで、ガラスなどの透光性基材に直接に接着でき、その結果、透明性を維持した複合材をうることが見出された。

【0034】本発明の透光性複合材は、(a) ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボン酸塩、カルボキシエステル基およびエポキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する官能基含有含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.05~30モル%と(b) 前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体70~99.95モル%とを共重合してなる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる材料を透光性基材に適用したものである。

【0035】前記官能基含有含フッ素重合体からなる材

料は、塗料またはフィルムの形態でガラス、透明樹脂などの透光性基材に対し、接着剤の使用、基材の表面処理、プライマー層の形成、さらに当該材料中の接着性を有する成分の添加などを行なわなくとも驚くべき強力な接着性を有する。

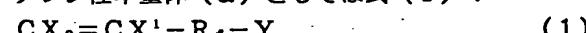
【0036】本発明の複合材をうるために用いる官能基含有含フッ素重合体は、前記(a)の官能基含有含フッ素エチレン性単量体を用いて、前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)と共に重合し、含フッ素重合体に官能基を導入することが重要であり、それによって従来、接着が不充分または不可能であった種々の透光性基材表面に対し直接優れた接着性を与える。つまり、官能基含有含フッ素重合体であっても、非フッ素系の官能基含有単量体を共重合したものに比べ耐熱性に優れており、高温(たとえば200~400°Cなど)での加工時の熱分解などがより少なく抑えられ、大きな接着強度をうることができ、さらに着色・透明性低下や発泡、それによるピンホール、レベリング不良などのない被覆層を基材上に形成することができる。また、複合材を高温で使用するばあいも、接着性・透明性を維持し、さらに着色、白化、発泡、ピンホールなどの被覆層の欠陥が生じにくい。

【0037】また、前記官能基含有含フッ素重合体は、それ自体、接着性だけでなく、含フッ素ポリマーがもつ耐熱性、耐候性、防汚性、非粘着性、耐薬品性、低摩擦性などの優れた特性をも有しており、透明性を維持しながらこれらの優れた特性を低下させずに与えうる。

【0038】つぎに、まず本発明の複合材の材料である官能基含有含フッ素エチレン性共重合体について説明する。

【0039】官能基含有含フッ素エチレン性重合体の官能基は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボン酸塩、カルボキシルエステル基およびエポキシ基から選ばれる少なくとも1種であり、官能基の効果により種々の基材との接着性を与えるものである。官能基の種類や組合せは基材の表面の種類、目的や用途により適宜選択されるが、耐熱性の面でヒドロキシル基を有するものが最も好ましい。

【0040】この官能基含有含フッ素エチレン性重合体を構成する成分の1つである前記官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a)としては式(1)：



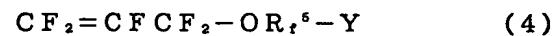
(式中、Yは-CH₂OH、-COOH、カルボン酸塩、カルボキシエステル基またはエポキシ基、Xおよび

X'は同じかまたは異なり水素原子またはフッ素原子、R₂は炭素数1~4の2価の含フッ素アルキレン基、炭素数1~4の含フッ素オキシアルキレン基、炭素数1~4のエーテル基を含む含フッ素アルキレン基または炭素数1~4のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキレン基を表す)で示される官能基含有含フッ素エチレン性単量体であるのが好ましい。

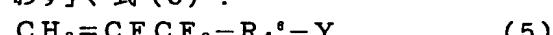
【0041】また、官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a)の具体例としては、式(3)：



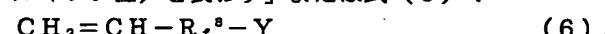
[式中、Yは式(1)のYと同じ、R₂は炭素数1~4の2価の含フッ素アルキレン基またはOR₂、(R₂は炭素数1~4の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1~4のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基)を表わす]、式(4)：



[式中、Yは式(1)のYと同じ、R₂は炭素数1~3の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1~3のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基を表わす]、式(5)：



[式中、Yは式(1)のYと同じ、R₂は炭素数1~3の2価の含フッ素アルキレン基、またはOR₂、(R₂は炭素数1~3の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1~3のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基)を表わす]または式(6)：



[式中、Yは式(1)のYと同じ、R₂は炭素数1~4の2価の含フッ素アルキレン基]で示されるものなどがあげられる。

【0042】式(3)~式(6)の官能基含有含フッ素エチレン性単量体が、官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)との共重合性が比較的良好な点で、また、共重合してえられた重合体の耐熱性を著しく低下させない理由で好ましい。

【0043】これらのなかでも、官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)との共重合性や、えられた重合体の耐熱性の面より式(3)、式(5)の化合物が好ましく、とくに式(5)の化合物が好ましい。

【0044】式(3)で示される官能基含有含フッ素エチレン性単量体として、さらに詳しくは

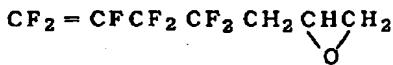
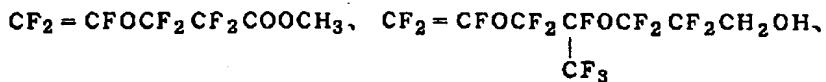
【0045】

【化1】

9



10

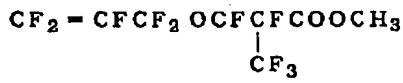
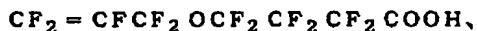


【0046】などが例示される。

【0047】式(4)で示される官能基含有含フッ素単量体としては、

【0048】

【化2】

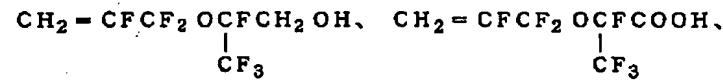
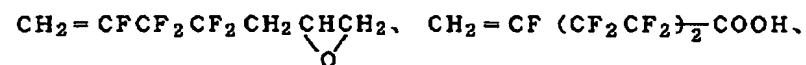


*【0049】などが例示される。

【0050】式(5)で示される官能基含有含フッ素単量体としては、

【0051】

【化3】

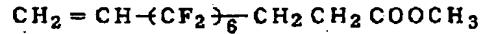
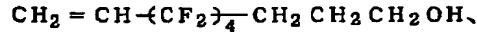
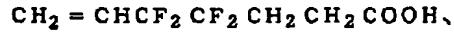
 CF_3 

【0052】などが例示される。

【0053】式(6)で示される官能基含有含フッ素単量体としては、

【0054】

【化4】

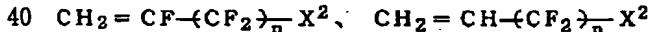


ができ、耐候性、耐熱性、防汚性、非粘着性、耐薬品性、低摩擦性を重合体に与える。

【0060】具体的な含フッ素エチレン性単量体(b)としては、テトラフルオロエチレン、式(2) : $CF_2 = CF - R_1$ (R_1 は CF_3 または OR_2 (R_2 は炭素数1~5のパーカルオロアルキル基)を表わす)、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテン、

【0061】

【化6】

【0062】(式中、 X^2 は水素原子、塩素原子またはフッ素原子から選ばれる、 n は 1~5 の整数)などがあげられる。

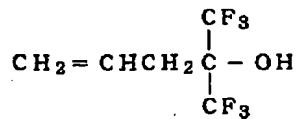
【0063】また、官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a)と前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)に加えて、耐候性、耐熱性や、防汚性、非粘着性を低下させない範囲でフッ素原子を有さないエチレン性単量体を共重合してもよい。このばあいフッ素原子を有さないエチレン性単量体は、耐候性、耐熱性を低下させないためにも炭素数5以下のエチレン性単量体から

【0055】などが例示される。

【0056】その他

【0057】

【化5】



【0058】などもあげられる。

【0059】官能基含有含フッ素エチレン性単量体

(a) と共に重合する官能基を含有しない含フッ素エチ

レン性単量体(b)は公知の単量体より適宜選択すること 50

選ぶことが好ましく、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテンなどがあげられる。

【0064】本発明において用いられる官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)中の官能基含有含フッ素エチレン性单量体(a)の含有率は、重合体中の单量体の全量の0.05~30モル%である。官能基含有含フッ素エチレン性单量体(a)の含有率は、用いる基材の表面の種類、形状、塗装方法、フィルム形成方法、条件、目的や用途などの違いにより適宜選択されるが、好ましくは0.05~20モル%、特に好ましくは0.1~10モル%である。

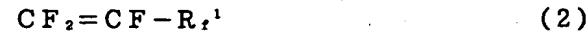
【0065】官能基含有含フッ素エチレン性单量体(a)の含有率が0.05%未満であると、基材の表面との接着性が充分えられにくく、温度変化や薬品の浸透などにより、また外装に用いたばあいは気候、天候変化により剥離などを起こしやすい。また、30モル%を超えると耐熱性、耐候性、耐薬品性を低下させ、高温での焼成時または高温での使用時に、接着不良や着色、発泡、ピンホールなどが発生し、透明性を低下させたり、被覆層の剥離や熱分解生成物の溶出などを起こしやすい。

【0066】本発明で用いる官能基含有含フッ素エチレン性重合体の好ましいものをつぎにあげる。

【0067】(I) 官能基含有含フッ素エチレン性单量体(a) 0.05~30モル%とテトラフルオロエチレン70~99.95モル%との重合体(I) (反応性PTFE)。

【0068】この重合体は耐熱性、耐候性、防汚性、耐薬品性、非粘着性が最も優れており、さらに摺動性(低摩擦性、耐摩耗性)を有する点で優れている。

【0069】(II) 官能基含有含フッ素エチレン性单量体(a)を单量体の全量に対して0.05~30モル%含み、さらに該单量体(a)を除く单量体の全量に対して、テトラフルオロエチレン85~99.7モル%と前記式(2)：



[R_1 は CF_3 、 OR_2 (R_2 は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基)から選ばれる]で示される单量体0.3~15モル%との重合体(II)。たとえば官能基を有するテトラフルオロエチレン-バーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体(反応性PFA)または官能基を有するテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン重合体(反応性FEP)。

【0070】この重合体は前記(I)の反応性PTFEとほぼ同等の耐熱性、耐候性、防汚性、耐薬品性、非粘着性を有し、さらに透明性を有する点ならびに溶融成形可能であり、塗料の形態で塗布しても熱により透明化および表面平滑化が可能な点で優れている。

【0071】(III) 官能基含有含フッ素エチレン性单量体(a)を单量体の全量に対して0.05~30モル

%含み、さらに該单量体(a)を除く单量体の全量に対して、テトラフルオロエチレン40~80モル%、エチレン20~60モル%、その他の共重合可能な单量体0~15モル%との重合体(III) (官能基を有するエチレン-テトラフルオロエチレン重合体(反応性ETFE))。

【0072】この重合体は優れた耐熱性、防汚性、耐候性をもち、透明性に優れている点、さらに優れた機械的強度を有し、硬く強靭である点、ならびに溶融流動性が優れているために成形加工や、他の基材との複合化(積層など)が容易である点で優れている。

【0073】(IV) 官能基含有含フッ素エチレン性单量体(a) 0.05~30モル%とフッ化ビニリデン70~99.9モル%との重合体(IV) (反応性PVdF)。

【0074】この重合体(IV)は含フッ素樹脂の優れた耐候性を保ちつつ、なかでも特に優れた機械的強度を有し、硬く、強靭である点で、また溶融流動性が優れているため、比較的低温での成形加工や、他のポリマーとの複合化(積層など)をしやすい点で優れている。

【0075】(V) 单量体の全量に対して0.01~30モル%の官能基含有含フッ素エチレン性单量体(a)と、該单量体(a)を除く单量体の全量に対してフッ化ビニリデン70~99モル%、テトラフルオロエチレン1~30モル%の混合单量体、前記单量体(a)を除く单量体の全量に対してフッ化ビニリデン50~99モル%、テトラフルオロエチレン0~33モル%、クロロトリフルオロエチレン1~20モル%の混合单量体、または前記单量体(a)を除く单量体の全量に対してフッ化ビニリデン60~99モル%、テトラフルオロエチレン0~30モル%、ヘキサフルオロプロピレン1~10モル%の混合单量体との重合体(V) (反応性VdF共重合体)。

【0076】この重合体(V)は含フッ素樹脂の優れた耐候性を保ちつつ、低融点であるため、室温~100°C程度の低い温度での加工が可能であり、特に塗料の形態で低い温度で造膜、成膜が可能である点で好ましい。またその結果、耐熱性を有さない非フッ素ポリマーとの複合(積層など)のばあい好ましい。またさらに可撓性、柔軟性、透明性に優れている。また本発明の含フッ素重合体の反応性基を利用して接着機能のみならず硬化剤との架橋も容易に可能であり、機械特性の改善も可能である点で好ましい。

【0077】前記官能基含有含フッ素重合体は前述の官能基含有含フッ素エチレン性单量体(a)と、官能基を有さない含フッ素エチレン性单量体(b)とを周知の重合方法で共重合することによってううことができる。その中でも主としてラジカル共重合による方法が用いられる。すなわち重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有

機、無機ラジカル重合開始剤、熱、光あるいは電離放射線などによって開始される。重合の種類も溶液重合、パルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また、分子量は、重合に用いるモノマーの濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度によって制御される。生成する共重合体の組成は、仕込みモノマーの組成によって制御可能である。

【0078】以上に説明した官能基含有含フッ素エチレン性重合体は基材に適用するための材料として種々の形態をとりうる。代表的には塗料用材料またはフィルム状材料の形態があげられるが、成形品の形態としてもよい。

【0079】本発明においては前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体を塗料の形態で透光性基材に適用し、透明性の優れた複合材をうることができる。

【0080】本発明において、基材に塗料の形態で適用するばあい、水性分散液、有機溶剤分散液、粉末（造粒物も含む）、有機溶剤可溶体、オルガノゾル、オルガノソルの水性エマルジョンの形態をとりうる。これらのうち、環境および安全性の面から、水性分散液または粉末（粉体塗料）の形態で適用するのが好ましい。

【0081】なお、塗料は前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体（A）が基材との接着性に優れるという性質が発揮される形で適用さればよく、単層でもよく、また本発明の含フッ素重合体自体をプライマー層として用いてよい。

【0082】本発明における含フッ素塗料用水性分散液は、前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体の粒子を水中に分散させてなるものである。含フッ素重合体に官能基を導入することによって水性分散液中の微粒子の分散安定性が向上し、貯蔵安定性のよい塗料がえられ、さらに塗布後の被膜のレベリング性および透明性が向上する。

【0083】前記水性分散液は0.01～1.0μmの前記重合体の微粒子が、水中に、分散された形態の組成物であるのが好ましい。一般にその中に分散安定化のための界面活性剤が配合されていてよい。また、水性分散液に耐熱性や耐薬品性、非粘着性、低摩擦性を著しく低下させない範囲、さらに透明性を著しく低下させない範囲で通常使用される顔料、染料、界面活性剤、消泡剤、粘度調整剤、レベリング剤などの添加物を配合することができる。

【0084】含フッ素塗料用水性分散液は、種々の方法で製造することができる。具体的にはたとえば、・懸濁重合法などでえられた官能基を有する含フッ素重合体の粉末を微粉碎し、それを水性分散媒中へ、界面活性剤によって均一に分散させる方法、・乳化重合法により重合と同時に含フッ素水性分散液を製造し、必要に応じてさらに界面活性剤や添加剤を配合する方法などがあげられるが、生産性や品質面（小粒径化や、均一粉径化）か

ら、乳化重合法により直接水性分散液を製造する方法が好ましい。

【0085】水性分散液の重合体濃度は目標とする膜厚、塗料の濃度、粘度、塗布方法などにより異なるが、通常、約5～70重量%の範囲内で選べばよい。

【0086】塗装方法は特に限定されず、ハケ塗り法、スプレー法、ロールコート法などで塗布後、重合体の種類に応じて乾燥し、重合体の融点以上、分解温度以下の温度で焼成して成膜したり、常温または重合体の融点以下の温度に加温して成膜することもできる。

【0087】また塗膜の膜厚は用途、目的、基材などによって適宜選択すればよく、たとえば約1～200μm、好ましくは5～100μmである。

【0088】本発明における粉体塗料は、前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体の粉末からなるものである。粉体塗料に用いられる官能基含有含フッ素エチレン性重合体の具体例は、用途、目的、基材などにより、前述の（I）～（V）の重合体が好ましく用いることができる。

【0089】特に耐候性、耐熱性、防汚性、非粘着性、耐食性、耐薬品性、透明性の点から反応性PFAまたは反応性FEP（II）が、耐候性、防汚性、加工性、透明性の点から反応性ETFE（III）が好ましい。

【0090】含フッ素粉体塗料は粒径10μm～1000μm、見かけ密度0.3～1.2g/ccの形状の粉末または粒状のものが好ましく用いられる。

【0091】この含フッ素粉体塗料には、耐熱性、耐候性、耐薬品性、非粘着性、防汚性などのフッ素樹脂の性能を著しく低下させない範囲で、さらに透明性を著しく低下しない範囲で、たとえばカーボン粉末、酸化チタン、酸化コバルトなどの顔料、ガラス繊維、カーボン繊維などの粉末、マイカなどの補強剤、アミン系酸化防止剤、有機イオウ系化合物、有機スズ系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、金属石ケンなどの熱安定剤、レベリング剤、帯電防止剤などの添加剤を適宜配合できる。

【0092】含フッ素粉体塗料への前記添加剤の配合は、粉末状で混合（乾式）してもよいし、スラリー状で混合（湿式）してもよいが、粉末の状態で行なうのが好ましい。混合用機器としては、たとえばサンドミル、V型ブレンダー、リボン型ブレンダーなどの通常の混合機および粉碎機を使用することができる。

【0093】含フッ素粉体塗料の塗装は、一般に静電吹付、流動層浸漬、回転ライニングなどの方法などにより行なったのち、重合体の種類に応じて重合体の融点以上、分解温度以下の温度での焼成により良好な塗膜を形成することができる。

【0094】一般に静電粉体塗装のはあい、膜厚10～200μm、回転ライニングのはあい、膜厚200～1000μmの塗膜が形成される。

【0095】また、前記含フッ素塗料用材料に用いられ

る官能基含有含フッ素エチレン性重合体は、その接着性を利用し、金属やガラスなどの基材の表面へ官能基を有さないフッ素樹脂を被覆する際の良好な耐熱性を有する含フッ素塗料用プライマー層としても用いることができる。

【0096】含フッ素塗料用プライマーは、前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体からなる。

【0097】プライマーは、前述の含フッ素重合体と同様のものが具体的に利用でき、基材の表面の種類や、プライマーを介して被覆する含フッ素重合体の種類（トップコートの種類）などにより適宜選択される。一般に含フッ素塗料用プライマーは、その上に被覆する含フッ素重合体の構造と同等の構造を有するものに官能基を含んだものが好ましい。

【0098】この組合せは、プライマーに用いられる含フッ素重合体とその上に被覆される含フッ素重合体との相溶性が良好なものであり基材の表面との接着性だけではなくプライマー層とトップコート層との層間接着強度も良好なものとなりうる。また、高温での使用においても、他の樹脂成分を加えたプライマーを用いたばかりのように、重合体の熱収縮率の違いなどによる層間剥離やクラック、ピンホールなどをおこしにくい。また、そもそも塗膜全体が、含フッ素重合体で構成されるため、透明性や鮮やかな着色を有する用途にも充分対応でき、さらに塗膜の最表面に官能基を含まない含フッ素重合体層を形成するための優れた耐候性、耐熱性、防汚性、耐薬品性、非粘着性、および低摩擦性をより効果的に発揮することができる。

【0099】トップコート層に用いる官能基を含まない含フッ素重合体としては、PTFE、PFA、FEP、ETFE、PVdF、VdF系共重合体などがあげられる。

【0100】含フッ素塗料用プライマーとしては具体的には、前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体を用いることができるが、基材をPTFEで被覆するばかりは、反応性PTFE（I）、反応性PFAまたはFEP（II）から選ばれるものをプライマーとして用いるのが好ましく、特に熱溶融性の反応性PFAまたはFEP（II）をプライマーに用いるのが、焼成により基材の表面に強固に熱溶融させて接着させることができより好ましい。基材をPFAやFEPで被覆するばかりは反応性PFAまたはFEP（II）をプライマーに用いるのが好ましい。さらに基材をETFEで被覆するばかり、とくに反応性ETFE（III）をプライマーに用いるのが、接着性、透明性の点から好ましい。また、さらに基材をVdF系共重合体（PVdF、VdF系共重合体など）で被覆するばかり、反応性PVdF（IV）や反応性VdF共重合体（V）をプライマーに用いるのが接着性、透明性の点から好ましい。

【0101】プライマー層を利用する被覆方法として

は、

（第1工程）前記官能基を有する含フッ素重合体からなる含フッ素塗料用プライマーを基材の表面に塗布する工程、

（第2工程）第1工程で形成されたプライマー層上に、官能基を有さない含フッ素重合体からなる含フッ素塗料を塗布する工程、

（第3工程）第1工程と第2工程でえられた積層体を焼成する工程

10 の大きく3つの工程からなる含フッ素重合体の被覆方法を好ましく用いることができる。さらに第1工程で塗布されたプライマー層は、80～150°C、5～30分間程度かけて指触乾燥し、つきの第2工程に進めてよいし（2コート1ペーク）、プライマー層をたとえば溶融温度以上の高温で焼成したのち、第2工程に進めてよい（2コート2ペーク）。

【0102】第1工程においてプライマーの塗布方法は、プライマーの形態に応じて適宜選択され、たとえば含フッ素プライマーが水性分散液の形態のばあい、スプレーコーティング、スピニング、はけ塗り、ディッピングなどの方法が用いられる。また、粉体塗料の形態のばあいは静電塗装法、流動浸漬法、回転ライニング法などの方法が用いられる。

【0103】プライマー層の厚さは、目的、用途、基材の表面の種類、塗装の形態により異なってよいが、1～50μm、好ましくは2～20μmである。このようにプライマーは一般に低膜厚であるため、プライマーは水性分散体の形態とスプレー塗装などにより塗布することが好ましい。

30 【0104】第2工程のプライマー層上への官能基を含まない含フッ素重合体からなる塗料の塗装方法は、含フッ素重合体の種類や塗料の形態、目的や用途により適宜選択され、たとえば水性分散液や有機溶剤分散液などのばあい、一般にスプレー塗料、はけ塗り、ロールコート、スピニングなどが通常行なわれ、粉体塗料のばあいは静電塗装、流動浸漬法、回転ライニング法などの方法で塗装される。

【0105】この工程での含フッ素重合体の塗装塗膜は、目的や用途、塗装方法により全く異なるが、一般にスプレー塗装などによる1～100μm、好ましくは5～50μm程度であり、粉体塗料を用いた厚膜化を目標とするばかり、静電塗装法で20μm～2000μm、回転ライニング法により0.3～10mmの膜厚の被覆が可能である。

【0106】第3工程の焼成条件は、プライマー層、その上のトップ層の含フッ素重合体の種類（組成、融点など）により適宜選択されるが、一般に両者の含フッ素重合体の融点以上の温度で焼成される。焼成時間は、焼成温度により異なるが5分間～3時間、好ましくは10～30分間程度である。たとえばPTFE、PFA、FE

Pなどを被覆するばあいは、320～400°C、好ましくは350～400°Cで焼成され、PVdFを被覆するばあいは200～280°C、VdF系共重合体を被覆するばあいは、共重合組成により種々選択できるが一般に室温～200°Cで成膜される。

【0107】つぎに、前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体をフィルムの形態で透光性基材に適用して複合材を作製する技術について説明する。

【0108】フィルムの形態で適用する利点は、つぎのとおりである。

【0109】①官能基含有含フッ素エチレン性重合体からなるフィルムは、ホットメルト型接着剤には必須のアブリケーターを必要とせず基材の上またはあいだに挟み込み熱圧着することにより接着でき、工程的にも有利である。

【0110】②また、基材の全面に均一な接着層を形成するため、接着むらのない均一な接着強度がえられ、相溶性のないまたはわるい基材にも対応できる。

【0111】③さらに、種々の形状にカットして使用でき、作業ロスが少なく作業環境もよく、コスト的にも有利である。

【0112】本発明の含フッ素重合体フィルムは、前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体を成形してなる含フッ素重合体フィルムであるのがよく、表面処理や一般的の接着剤の使用を行なわなくとも、透光性基材と接着させることができ、それによって基材に含フッ素重合体の優れた特性を与える。

【0113】前記官能基含有含フッ素重合体のなかから、用途や目的、フィルム製造工程、接着方法に応じて種々の接着剤を用いた接着性フィルムの製造が可能であるが、接着性フィルム自体が耐熱性、耐薬品性、機械特性、非粘着性、透明性などを有すること、溶融成形などに代表される効率的なフィルム成形が可能であり、良好な成形性をもち、薄膜化や均一化が可能であること、また種々の熱圧着法により溶融し、種々の基材に強固に、透明性を維持した状態で接着させることができること、などの理由で、前記重合体(II)（反応性PFAまたは反応性FEP）または前記重合体(III)（反応性ETFE）が好ましい。さらにより低温で加工でき、透明性、耐候性、防汚性などを有する点で前記重合体(IV)（反応性PVdF）、前記重合体(V)（反応性VdF共重合体）が好ましい。また、官能基としては、耐熱性の点から特にヒドロキシル基が好ましい。

【0114】含フッ素フィルムの厚さは、目的や用途により選択され、特に限定されないが、10～3000μmのものが用いられ、好ましくは20～500μm、特に好ましくは40～300μmである。

【0115】薄すぎるフィルムは、特殊な製造方法が必要であったり、接着操作を行なうときの取扱いが困難でしわや破損、外観不良が起こりやすく、また接着強度、

機械的強度、耐候性、耐薬品性の点でも不充分となるばあいがある。厚すぎるフィルムは透明性、コスト、接合して一体化するときの作業性の点で不利となる。

【0116】本発明において含フッ素重合体フィルムは単独で使用してもよいし、前述の官能基を有する含フッ素エチレン性重合体フィルム（接着層）と官能基を有さない含フッ素エチレン性重合体フィルム（表面層）とを積層してなる含フッ素重合体積層フィルムの形で適用することもできる。

【0117】つまり、一面は、官能基含有含フッ素エチレン性重合体からなる層により他の基材との接着性を与え、もう一方の面は、一般的の含フッ素重合体からなる層とする。前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体の面を基材に接触させ、熱圧着などの操作により接着させることにより、含フッ素重合体の優れた耐候性、防汚性、非粘着性、耐薬品性、低摩擦性などの優れた特性を透光性基材を含めた複合材に与えうる。

【0118】本発明における2層からなる含フッ素重合体積層フィルムの厚さは、目的や用途により選択され、とくに限定されないが、2層合わせて20～5000μm、好ましくは40～1000μm、とくに好ましくは100～500μmである。

【0119】各層の厚さは、接着層5～1000μm、含フッ素重合体層（表面層）15～4995μm程度のものが使用でき、好ましくは接着層10～500μm、表面層30～990μm、とくに好ましくは接着層10～200μm、表面層90～490μmである。

【0120】なお、接着層用のフィルムを基材に接着したのち、表面層用のフィルムを被覆してもよい。

【0121】官能基含有含フッ素重合体フィルム中に、透明性や、フッ素ポリマー自体の特性を損なわない範囲で適当な補強剤、充填剤、安定剤、紫外線吸収剤、顔料その他適宜添加剤を含有せしめることも可能である。かかる添加剤によって、熱安定性の改良、表面硬度の改良、耐摩耗性の改良、耐候性の改良、帯電性の改良、その他向上せしめることも可能である。

【0122】本発明における含フッ素フィルムは、それに用いた重合体の種類や、目的となるフィルムの形状により、熱溶融法、押出法、切削法、溶剤キャスティング、粉体、水性または有機溶剤分散体を塗装したのち連続した皮膜とし、フィルムをうる方法など種々の製法によりうることができる。

【0123】たとえば、前述の反応性PTFEからなる溶融成形が困難な重合体は、圧縮成形、押出成形（ラム押出、ペースト押出と圧延加工など）などにより成形でき、また、反応性のPFA、FEP、ETFE、PVdF、VdF系共重合体などのように溶融成形可能な重合体においては、圧縮成形、押出成形などが採用され、とくに生産性、品質面などの理由から溶融押出成形が好ましい方法である。

【0124】積層フィルムの接合一体化は、接着層用と表面層用のそれぞれの成形フィルムを重ね合わせて圧縮成形する方法、また一方の成形フィルム上に他方を塗装する方法、多層共押出成形法により、フィルム成形と同時に接合一体化を達成する方法などが採用でき、なかでも生産性や品質面で多層共押出成形法が好ましい。

【0125】官能基含有含フッ素重合体フィルムの基材との接着は、加熱などによる熱活性化によって達成され、さらには熱溶融接着が好ましい。代表的な接着方法として熱ロール法や、熱プレス法があり、その他、高周波加熱法、マイクロ法、真空圧着法（真空プレスなど）、空気圧法などがあり、基材の種類や形状やフィルムの状態と種類などによって適宜選択できる。

【0126】前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体が接着可能な透光性基材としては、ガラス基材、透明樹脂基材などがあげられる。

【0127】ガラス基材としては、特に組成は限定されず、石英ガラス、鉛ガラス、アルカリガラス、無アルカリガラスなどがあげられ、さらに、結晶化ガラス、発泡ガラス、熱線反射ガラス、熱線吸収ガラス、複層ガラスなどの複合ガラスも用いることができる。透明樹脂基材としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂などがあげられる。

【0128】本発明はさらに、本発明の含フッ素重合体を透光性基材に適用した透光性複合材を、耐候性を必要とする用途に応用した耐候性複合材に関する。

【0129】つまり、本発明で用いる官能基含有含フッ素重合体は、透光性基材に対する接着性を有するだけでなく、含フッ素重合体特有の優れた耐候性を有することから、外装ガラス建材、住設、防音壁などの土木などの耐候性を必要とする分野に効果的に利用でき、透明性に優れた耐候性複合材を与えうる。

【0130】本発明はさらに、本発明の含フッ素重合体を透光性基材に適用した透光性複合材を、非粘着性を必要とする用途に応用した非粘着性複合材に関する。

【0131】つまり、本発明で用いる官能基含有含フッ素重合体は、透光性基材に対する接着性を有するだけでなく、含フッ素重合体特有の油汚れ、こげつき、指紋などに対する優れた非粘着性を有することから、調理用機器、家電などの非粘着性を必要とする分野に効果的に利用でき、透明性に優れた非粘着性複合材を与えうる。

【0132】本発明はさらに、本発明の含フッ素重合体を透光性基材に適用した透光性複合材を、防汚性を必要

とする用途に応用した防汚性複合材に関する。

【0133】つまり、本発明で用いる官能基含有含フッ素重合体は、透光性基材に対する接着性を有するだけでなく、含フッ素重合体特有のほこりや汚れ、タバコのややばい煙などに対して優れた防汚性を有することから、内装・外装建材、住宅設備機器、厨房用住設、家電用部品などの防汚性を必要とする分野に効果的に利用でき、透明性に優れた防汚性複合材を与えうる。

【0134】本発明はさらに、本発明の含フッ素重合体を透光性基材に適用した透光性複合材を、耐薬品性を必要とする用途に応用した耐薬品性複合材に関する。

【0135】つまり、本発明で用いる官能基含有含フッ素重合体は、透光性基材に対する接着性を有するだけでなく、含フッ素重合体特有の酸・アルカリ、有機溶剤に対する優れた耐薬品性を有することから、半導体関係機器、容器、液晶関係機器などの耐薬品性を必要とする分野に効果的に利用でき、透明性に優れた耐薬品性複合材を与えうる。

【0136】本発明はさらに、本発明の含フッ素重合体を透光性基材に適用した透光性複合材を、飛散防止性を必要とする用途に応用した飛散防止性複合材に関する。

【0137】つまり、本発明で用いる官能基含有含フッ素重合体は、透光性基材に対する接着性を有するだけでなく、含フッ素重合体特有の優れた耐熱性、難燃性を有することから、ガラス、照明設備、ガラス建材などのガラスなどの飛散を防止する用途に効果的に利用でき、透明性に優れた飛散防止性複合材を与えうる。

【0138】本発明はさらに、本発明の含フッ素重合体を透光性基材に適用した透光性複合材を、撥水性を必要とする用途に応用した撥水性複合材に関する。

【0139】つまり、本発明で用いる官能基含有含フッ素重合体は、透光性基材に対する接着性を有するだけでなく、含フッ素重合体含有の優れた撥水性を有することから、自動車用ガラス、内装建材、住宅設備機器などの撥水性を必要とする分野に効果的に利用でき、透明性に優れた撥水性複合材を与えうる。

【0140】本発明の透明性を維持した透光性複合材は前記の特徴により、種々の用途に応用できる。具体的用途について表1に分類して例示するがこの表の例示のみに限られるものではない。

【0141】

【表1】

表 1

NO	複合材	用途分野	用途	
1	耐候性複合材	外装建材、建材用ガラス、土木	樹脂建材、ガラス建材	防音壁、窓ガラス、ガラスカーテンウォール
2	非粘着性複合材	調理用機器、家電	ガラス調理器、オーブンレンジ、ホットプレート、フライヤー	ガラス鍋、ホットプレートのフタ、オーブンレンジ・ガステーブルのとびら
3	防汚性複合材	内装、外装建材、家電、住宅設備機器、厨房用住設	バス・トイレタリー、ヘッドライト	コンタクトガラス、ガステーブル、電球カバー、電話ボックス
4	耐薬品性複合材	化学工業、半導体、液晶	タンク、ボトル、容器	ウエハーバスケット、蒸液タンク、薬液ビン
5	飛散防止複合材	ガラス、照明設備、建材、表示装置	防火安全ガラス、液晶表示板、電球、電球カバー、プラウン管	温室用ガラス、レジャービル用防爆ガラス、釣り船用電球
6	撥水性複合材	自動車、内装建材、住宅設備機器	撥水ガラス	フロントガラス、電車用ガラス

【0142】

【実施例】つぎに製造例、実施例をあげて本発明の耐熱性飛散防止用複合材について説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限られるものではない。

【0143】製造例1

(ヒドロキシル基含有PFAの合成) 搅拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた6リットルのガラスライニ*

*ング製オートクレーブに純水1500mlを入れ、窒素ガスで充分置換したのち、真空にし、1, 2-ジクロロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン(R-114) 1500gを仕込んだ。

【0144】ついで、式(7) :

【0145】

【化7】



【0146】で示されるパーフルオロー(1, 1, 9, 9-テトラハイドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノネノール)5.0g、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)13.0g、メタノール180gを窒素ガスを用いて圧入し、系内の温度を35°Cに保った。

【0147】搅拌を行ないながらテトラフルオロエチレンガス(TFE)を内圧が8.0kgf/cm²Gとなるように圧入した。ついで、ジ-n-プロピルバーオキシジカーボネートの50%メタノール溶液0.5gを窒素を用いて圧入して反応を開始した。

【0148】重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、7.5kgf/cm²Gまで低下した時点でテトラフルオロエチレンガスで8.0kgf/cm²まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

【0149】テトラフルオロエチレンの供給を続けながら、重合開始からテトラフルオロエチレンガスが約60g消費されることに、前記のヒドロキシ基を有する含フッ素エチレン性単量体(前記式(7)で示される化合

物)の2.5gを計9回(計22.5g)圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレンが約600g消費された時点で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーおよびR-114を放出した。

【0150】えられた共重合体を水洗、メタノール洗浄を行なったのち、真空乾燥することにより710gの白色固体をえた。えられた共重合体の組成は1.9F-NMR分析、IR分析によりTFE/PPVE/(式(7)で示されるヒドロキシ基を有する含フッ素エチレン性単量体)=97.0/2.0/1.0モル%であった。また、赤外スペクトルは3620~3400cm⁻¹に-OHの特性吸収が観測された。DSC分析によりTm=305°C、DTGA分析により1%熱分解温度Td=375°Cであった。高化式フローテスターを用いて直径2mm、長さ8mmのノズルを用い、372°Cで予熱5分間、荷重7kgf/cm²でメルトフローレートを測定したところ32g/10minであった。

【0151】製造例2

(ヒドロキシル基含有PFAの合成) 搅拌機、バルブ、

圧力ゲージ、温度計を備えた6リットルのガラスライニング製オートクレーブに純水1500mlを入れ、窒素ガスで充分置換したのち、真空にし、1, 2-ジクロロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン (R-114) 1500gを仕込んだ。

【0152】ついで、パーフルオロー (1, 1, 9, 9-テトラハイドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノネノール) (式(7)) を2.5g、パーフルオロ (プロビルビニルエーテル) (PPVE) を132g、メタノールを230gとした以外は製造例1と同様にして反応を開始し、温度を35°Cに保った。

【0153】攪拌を行ないながらテトラフルオロエチレンエチレンガス (TFE) を内圧が8.0kgf/cm²Gとなるように圧入した。ついで、ジ-n-プロビルバーオキシジカーボネートの50%メタノール溶液0.5gを窒素を用いて圧入して反応を開始した。

【0154】重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、7.5kgf/cm²Gまで低下した時点でテトラフルオロエチレンガスで8.0kgf/cm²まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

【0155】さらに、重合開始からテトラフルオロエチレンガスが約60g消費されるごとに圧入する前記のヒドロキシ基を有する含フッ素エチレン性重合体 (前記式(7)で示される化合物) の量を1.23gを計9回 (計11.10g) とした以外は製造例1と同様にして680gの共重合体の白色固体をえた。えられた共重合体の組成は¹⁹F-NMR分析、IR分析により TFE/PPVE/ (式(7)で示されるヒドロキシ基を有する含フッ素エチレン性単量体) = 97.6/2.0/0.4モル%であった。また、赤外スペクトルは3620~3400cm⁻¹に-OHの特性吸収が観測された。DSC分析により Tm=310°C、DTGA分析により分解開始温度368°C、1%熱分解温度Td=362°Cであった。高化式フローテスターを用いて直径2mm、長さ8mmのノズルを用い、372°Cで予熱5分間、荷重7kgf/cm²でメルトフローレートを測定したところ42g/10minであった。

【0156】製造例3
(ヒドロキシル基含有PFAの合成)攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた6リットルのガラスライニング製オートクレーブに純水1500mlを入れ、窒素ガスで充分置換したのち、真空にし、1, 2-ジクロロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン (R-114) 1500gを仕込んだ。

【0157】ついで、パーフルオロー (1, 1, 9, 9-テトラハイドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノネノール) (式(7)) の10.2g、パーフルオロ (プロビルビニルエーテル) (PPVE) 130g、メタノール180gを窒素ガス

を用いて圧入し、系内の温度を35°Cに保った。

【0158】攪拌を行ないながらテトラフルオロエチレンガス (TFE) を内圧が8.0kgf/cm²Gとなるように圧入した。ついで、ジ-n-プロビルバーオキシジカーボネートの50%メタノール溶液0.5gを窒素を用いて圧入して反応を開始した。

【0159】重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、7.5kgf/cm²Gまで低下した時点でテトラフルオロエチレンガスで8.0kgf/cm²まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

【0160】テトラフルオロエチレンの供給を続けながら、重合開始からテトラフルオロエチレンガスが約60g消費されるごとに、前記のヒドロキシ基を有する含フッ素エチレン性単量体 (前記式(7)で示される化合物) の5.14gを計9回 (計46.3g) 圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレンが約600g消費された時点で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーおよびR-114を放出した。

【0161】えられた重合体を水洗、メタノール洗浄を行なったのち、真空乾燥することにより721gの白色固体 (粉末) をえた。えられた共重合体の組成は¹⁹F-NMR分析、IR分析により TFE/PPVE/ (式(7)で示されるヒドロキシ基を有する含フッ素エチレン性単量体) = 97.6/2.0/1.8モル%であった。また、赤外スペクトルは3620~3400cm⁻¹に-OHの特性吸収が観測された。DSC分析により Tm=311°C、DTGA分析により分解開始温度368°C、1%熱分解温度Td=362°Cであった。高化式フローテスターを用いて直径2mm、長さ8mmのノズルを用い、372°Cで予熱5分間、荷重7kgf/cm²でメルトフローレートを測定したところ85g/10minであった。

【0162】製造例4
(官能基を含まないPFAの合成) 製造例1において、パーフルオロー (1, 1, 9, 9-テトラハイドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノネノール) (式(7)で示される化合物) を用いないこと、さらにメタノールを240g使用すること以外は、製造例1と同様にして合成を行ない、官能基を含まないPFA 597gをえた。

【0163】製造例1と同様にして、えられたPFAを分析したところ
TFE/PPVE=98.2/1.8モル%
Tm=310°C
Td=469°C (1%重量減)
メルトフローレート=24g/10min
であった。

【0164】製造例5
(ヒドロキシル基含有PFA粉体塗料の製造) 製造例1でえたヒドロキシル基含有PFA粉末 (見掛比重0.

5、真比重2.1、平均粒径600ミクロン)をローラーコンパクター(新東工業(株)製BCS-25型)で幅60mm、厚さ5mmにシート状に圧縮した。つぎに解碎機で約10mm径に解碎し、さらに粉碎機((株)奈良機械製作所製コスママイザーN-1型)を用いて、室温で11000rpmで微粉碎した。つぎに分級機(新東京機械(株)製ハイポルダー300SD型)で170メッシュ(88ミクロン目開き)以上の粗粒子を取り除き、ヒドロキシル基を有するPFA粉体塗料をえた。その粉末の見掛け密度は0.7g/ml、平均粒径20μmであった。

【0165】製造例6

(官能基を含まないPFA粉体塗料の製造) 製造例1でえたヒドロキシル基を有するPFA粉末にかえて製造例4でえた官能基を含まないPFA粉末(見掛け比重0.6、真比重2.1、平均粒径400ミクロン)を用いた以外は製造例5と同様にしてPFA粉体塗料を作成した。その粉末の見掛け密度は0.83g/ml、平均粒径26μmであった。

【0166】製造例7

(フッ素を有さない官能基含有単量体を用いた、含フッ素重合体の合成)攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた1リットルのステンレス製オートクレーブに、酢酸ブチル250g、ビパリン酸ビニル(VPi)36.4g、フッ素を有さないヒドロキシル基含有単量体として、4-ヒドロキシルブチルビニルエーテル(HBVE)32.5g、イソプロポキシカルボニルバーオキサイド4.0gを仕込み、0°Cに氷冷し、窒素ガスで充填置換したのち真空にし、イソブチレン(IB)47.5gとテトラフルオロエチレン(TFE)142gを仕込んだ。

【0167】攪拌を行いながら40°Cに加熱し、30時間反応させ、反応容器内圧力が2.0kg/cm²以下に下がった時点で反応を停止した。オートクレーブを冷却し、未反応のガスマノマーを放出したところ、含フッ素重合体の酢酸ブチル溶液がえられた。ポリマー濃度は45%であった。

【0168】えられた含フッ素重合体の酢酸ブチル溶液から、再沈法により含フッ素重合体を取り出し、充分減圧および乾燥させることにより白色固体として単離した。¹H-NMR、¹⁹F-NMR元素分析によりえられた含フッ素重合体を分析したところ、TFE/IB/VPI/HBVE=44/34/15/7モルからなる共重合体であった。

【0169】製造例8

(ヒドロキシル基含有PFAのフィルムの作製) 製造例1でえた白色固体8.0gを100mmの金型に入れ350°Cに設定したプレス機にセットし予熱を30分間行なったのち、70kg/cm²で1分間圧縮成形を行ない、厚さ0.5mmのフィルムをえた。

【0170】製造例9

(ヒドロキシル基含有PFAのフィルムの作製) 製造例2でえた白色固体を用いたこと以外は製造例8と同様にして厚さ0.5mmのフィルムをえた。

【0171】製造例10

(官能基を含まないPFAのフィルムの作製) 製造例4でえた白色固体を用いたこと以外は製造例8と同様にして厚さ0.5mmのフィルムをえた。

【0172】製造例11

(ヒドロキシル基含有PFAの押出によるフィルムの作製) 製造例1でえた白色固体から2軸押出機(東洋精機(株)製ラボラストミル)を用いて350~370°Cで押出しを行いペレットを作製した。そのペレットを用い、単軸押出機(東洋精機(株)ラボラストミル)にて360°C~380°C、ロール温度120°Cで押出を行ない、巾10cm、厚さ100~150μmのフィルムをえた。

【0173】製造例12

(ヒドロキシル基含有PFAの押出によるフィルムの作製) 製造例1でえた白色固体に製造例3でえた白色固体を用いた以外は製造例11と同様にしてペレットを作製し、さらに押出により製造例11と同様にして幅10cm、厚さ100~150μmのフィルムをえた。

【0174】製造例13

(官能基を含まないPFAの押出によるフィルムの作製) 製造例4でえた白色固体を用いたこと以外は製造例11と同様にしてペレットを作製し、さらに押出により製造例11と同様にして幅10cm、厚さ100~150μmのフィルムをえた。

【0175】実施例1

(ヒドロキシル基含有PFA粉体塗料の接着性評価)

(1) 接着試験用のプレシートの作製

製造例5でえたヒドロキシル基を有するPFA粉体塗料約4gを直径60mmの円筒型金型に入れ、プレス機を用い室温にて300kgf/cm²の圧力で圧縮成形し、円盤型のコールドプレシート(以下、「PFAシート」ともいう)をえた。

【0176】(2) 基板の前処理

70×70×2(mm)のバイレックスガラス板をアセトンで脱脂した。

【0177】(3) 接着サンプル作成

上記(1)でえたPFAシートをガラス板(上記(2))の上に置き、熱風乾燥機に入れ、330°C10分間加熱溶融させた。膜厚約450μmのPFAシートがガラス板に接着したサンプルがえられた。図1にPFAシート1とガラス板2とからなる接着サンプルの概略平面図を示す。

【0178】(4) 接着強度の測定

図1に示すように、前記(3)でえた接着サンプルのPFAシート1に幅a(10mm)の間隔でカッターで切

れ目を入れ、各短冊状のシート1の一方の端をめくり、接着強度測定用の測定具をえた。図2にえられた接着測定用の測定具の概略斜視図を示す。図2に示すように、ガラス板2に対してシート1を90°の角度で引っぱり、剥離強度を測定した。テンシロン万能試験機(オリエンテック(株)製)を用い、室温下、クロスヘッドスピード50mm/minで測定したところ、面積法による平均剥離荷重で2.5kgf/cmの接着強度を示した。

【0179】比較例1

(官能基を含まないPFA粉体塗料の接着性評価) 製造例5でえたヒドロキシル基を有するPFA粉体塗料にかえて製造例6でえた官能基を含まないPFA粉体塗料を用いた以外は実施例1と同様にして接着試験用プレスシートの作製、基材の前処理、接着サンプル作製を行ない接着強度の測定を行なった。

【0180】官能基を含まないPFA粉体塗料の接着強度は、0.2kgf/cmであった。

【0181】実施例2

(ヒドロキシル基含有PFA粉体塗料の静電塗装)

(1) 基材の前処理

150×70×2(mm)のガラス板をアセトンで洗浄した後、帯電防止剤(日本油脂(株)製エレガン264A)の0.5%メタノール溶液を塗布し風乾した。

【0182】(2) 静電塗装

上記(1)でえたガラス板に、製造例5でえたヒドロキシル基を有するPFA粉体塗料を、静電粉体塗装機(岩田塗装(株)製GX3300型)を用い、室温で印加電圧40kVで静電塗装した。塗装板を330°C15分間熱風乾燥機にて焼成し、45~50μmの膜厚の塗装膜をえた。

【0183】塗膜は、透明で均一な連続膜であって、基材のガラスとも強固に密着した。

【0184】以下の方法で密着性試験を行なった。

【0185】(基盤目試験)コーティング面にJIS K 5400 1990, 8.5.2に規定された基盤目100マスを作製し、この面にセロテープ(ニチバン(株)製の粘着テープ)を充分に密着させ、ただちに引き剥がす。新しいセロテープでこの引き剥がしを10回行ない、100マス中何マスが残存しているかを評価する。

【0186】その結果、100マス全部が残存(100/100)し、充分な密着力を示すことがわかった。

【0187】比較例2

製造例5でえたヒドロキシル基を有するPFA粉体塗料

にかえて製造例6でえた官能基を含まないPFA粉体塗料を用いた以外は実施例2と同様にしてガラス板に静電塗装を行ない、基盤目試験を行なった。

【0188】その結果、セロテープの引き剥がしで100マスすべてが完全に剥離(0/100)した。

【0189】実施例3~4

(ヒドロキシル基含有PFAフィルムとガラスとの接着性試験)ガラス板として30×20×5mmのバイレックスガラスを用いて、ヒドロキシル基を有するPFAとの接着性試験を以下のように行なった。

【0190】さらに接着後の積層体の耐温水性試験およびメタノール浸漬試験も行なった。結果を表2に示す。

【0191】(引張剪断試験用の試験片の作製)図3に引張剪断試験用の試験片の概略斜視図を示す。図3に示すように製造例8~9でえたヒドロキシル基含有PFAフィルム(長さfが10m、幅gが20mm、厚さhが0.1mm)を接着剤層3としてバイレックスガラス板4(長さiが30m、幅gが20mm、厚さjが5mm)の間にはさみ、3kgの荷重をのせ、電気炉のなかで350°C、30分間放置し、試験片をえた。接着剤層3の厚さは、スペーサーにより0.1mmに調整した。

【0192】(接着強度)図4に引張剪断法により接着強度を測定するために用いる試験装置を説明するための概略説明図を示す。図4に示すように、前述のようにしてえられた試験片5の形状にあわせた試験用治具6をオリエンテック(株)製テンシロン万能試験機7にセットし、クロスヘッドスピード20mm/minで引張剪断試験を行なった。測定は最大接着強度(kgf/cm²)を示した。

【0193】(耐温水性試験)前記に示した方法で作製した試験片を用いて、50°Cの温水に浸漬し、6時間後の接着性を観察し、72時間後の接着強度(kgf/cm²)を測定した。

【0194】(メタノール浸漬試験)前記に示した方法で作製した試験片を用いて室温でメタノール中に浸漬させ接着性を観察した。

【0195】比較例3

(官能基を含まないPFAフィルムとガラスとの接着性) 製造例8または9のヒドロキシル基含有PFAフィルムにかえて製造例10でえた官能基を含まないPFAフィルムを用いたこと以外は実施例3と同様にして試験片の作製および各種試験を行なった。結果を表2に示す。

【0196】

【表2】

表 2

	実施例3	実施例4	比較例3
含フッ素接着剤の種類	製造例8	製造例9	製造例10
被着物の種類	パイレックス ガラス	パイレックス ガラス	パイレックス ガラス
接着強度 (kgf/cm ²)	83以上 ガラス破壊	83以上 ガラス破壊	59 剥離
耐温水試験 (50℃)			
6時間	接着性を維持	接着性を維持	自然剥離
72時間 接着強度 (kgf/cm ²)	63	10	—
メタノール浸漬試験 (室温)			
24時間	接着性を維持	—	自然剥離
72時間	接着性を維持	—	—

【0197】実施例5

(ヒドロキシル基含有PFAフィルムのガラスへのラミネートとその透明性)

(ガラスとの積層体の作製) 図5に接着耐久性試験用積層体をうるために作製したラミネート試験板の概略断面図を示す。図5に示すように長さ150mm、幅70mm、厚さ2.0mmのガラス板11にガラス板と同じ大きさ(150×70mm)に切断した製造例11でえた厚さ100μmのヒドロキシル基含有PFAフィルム8をのせ、その上に同じ大きさの官能基を有さない厚さ100μmのPFAフィルム9(製造例13のフィルム)およびポリイミドフィルム10(デュポン製カブトン200-H)を重ね、さらに上記ガラス板11と同じ大きさのアルミニウム板12を重ね、350℃に設定したプレス機にセットし、予熱(20分)したのち、約20kg/cm²で1分間加圧してラミネート試験板をえた。

冷却後アルミニウム板12およびポリイミドフィルム1*

*0を取り除いて図6に示すようなガラスとの片面ラミネート板をえた。

20 【0198】ガラス層を除く、ヒドロキシル基含有PFAおよび官能基を有さないPFAの層は、合わせて85μmであった。

【0199】(ヒドロキシル基含有PFAを含む、ガラス積層体の可視光線透過性) 上記でえたPFAとガラスとの積層体について日立分光光度計V-3410を用いて代表的な可視線領域の光線透過率を測定した。結果を表3に示す。

【0200】比較例4

実施例5において用いたものと同じガラス板について、実施例5と同様にして代表的な可視線領域の光線透過率を測定した。結果を表3に示す。

【0201】

【表3】

表 3

	実施例5	比較例4
波長 (nm)	PFA/ヒドロキシル基含有PFA /ガラス積層体	ガラス
400	81.5	89.7
450	85.5	91.2
500	87.5	91.9
550	88.6	91.7
600	89.6	91.6
650	90.2	91.9
700	90.3	91.6

【0202】表3より、PFA/ヒドロキシル基含有PFA/ガラス積層体は良好な透明性を示すことがわかる。

【0203】実施例6

(ヒドロキシル基含有PFAフィルムとガラスとの耐久性)

(耐久性試験用積層体の作製) 図5に接着耐久性試験用積層体をうるために作製したラミネート試験板の概略断面図を示す。図5に示すように長さ150mm、幅70mmのガラス板11の中央に長さ120mm、幅40mmに切断した製造例12でえたヒドロキシル基含有PFAフィルム8をのせ、その上に同じ大きさの官能基を有さないPFAフィルム9(製造例13のフィルム)およびポリイミドフィルム10(実施例5と同じもの)を重ね、さらに上記ガラス板11と同じ大きさのアルミニウム板12を重ね、350°Cに設定したプレス機にセットし、予熱(20分)したのち、約20kg/cm²で1分間加圧してラミネート試験板をえた。冷却後アルミニウム板12およびポリイミドフィルム10を取り除いて耐久性試験用積層体をえた。図6にえられた耐久性試験用積層体の概略断面図を示す。

【0204】(耐候性試験) 上記のヒドロキシル基含有PFAフィルム8を接着層にして官能基を有さないPFAフィルム9をガラス板11に積層した積層体をアイス一バーUVテスター(岩崎電機(株)製)に投入し、促進耐候性試験を行なった。外観変化のないものを○とした。

【0205】(耐熱性試験) 上記積層体を200°Cの雰囲気中に12時間放置した。外観上変化のないものを○とした。

【0206】(温湿度サイクル) -40°C/1時間、85°C/85%RH/4時間の温湿度サイクル試験を20サイクル行なった。外観上変化のないものを○とした。

【0207】以上の各種試験結果を表4に示す。

【0208】比較例5

(官能基を含まないPFAフィルムとガラスとの耐久性) ヒドロキシル基含有PFAフィルムにかえて、製造*

10 *例13でえた官能基をもたないPFAフィルムを用いた以外は、実施例6と同様にして、試験用積層体を作製して耐久性試験を行なった。結果を表4に示す。

【0209】比較例6

(表面処理FEP/EVAフィルム/ガラス積層体の耐久性) ヒドロキシル基含有PFAフィルムにかえてEVAフィルム(住友化学工業(株)製、ボンドファースト7B、厚さ200μm)を接着層として、官能基を含まないPFAフィルムにかえてFEPの片面表面処理フィルム(ダイキン工業(株)製、ネオフロンFEPフィルムNF-0100B1)を、表面処理面をEVAフィルム層に接触させて重ね、180°Cの温度でプレス接着させた以外は実施例6と同様にして、表面処理FEP/EVA/ガラスの積層体をえた。これを用い実施例6と同様の耐久性試験を行なった。結果を表4に示す。

【0210】比較例7

(フッ素を有さない官能基含有単量体を用いた含フッ素重合体の耐熱性および耐久性) 製造例7でえられた含フッ素共重合体の熱分解温度をTGA分析により測定したところ1%熱分解温度で220°Cであった。製造例7でえたようなフッ素を有さない官能基含有単量体を用いた含フッ素共重合体は耐熱性が低いことがわかった。さらに、製造例7でえられた含フッ素重合体を酢酸ブチルに10重量%の濃度に溶解させた。

【0211】実施例5で用いたのと同じガラス板に上記製造例7の含フッ素重合体の酢酸ブチル溶液をエアスプレーで膜厚が約10μmとなるように塗装し90°Cで10分間赤外乾燥させた。えられた塗板について実施例6と同様な耐久性試験を行なった。結果を表4に示す。

【0212】

【表4】

表 4

	実施例6	比較例5	比較例6	比較例7
積層体	PFA/ OH含有PFA /ガラス	PFA /ガラス	表面処理FEP /EVA /ガラス	製造例7の 含フッ素重合体 /ガラス
耐候性(SUV) 40時間	○	完全剥離	部分剥離	○
	○	-	完全剥離	○
耐熱性試験	○	完全剥離	EVAが黄変	皮膜が黄変
温湿度サイクル試験	○	完全剥離	○	-

【0213】

【発明の効果】本発明の接着性に優れた官能基含有含フッ素重合体からなる材料を透光性基材に適用することにより、複雑な工程を必要することなく、透明性の優れた透光性複合材をうることができ。

【0214】また本発明によれば接着加工性、透明性に優れた耐候性複合材、非粘着性複合材、防汚性複合材、耐薬品性複合材、飛散防止性複合材、撥水性複合材をう

ることができ、建材、調理機器、住宅設備機器、自動車、半導体、家電などの種々の用途分野に効果的に利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1において接着強度を測定するために作製した接着サンプルの概略平面図である。

【図2】本発明の実施例1における接着強度の測定に用いた測定具の概略斜視図である。

【図3】本発明における接着性試験（引張剪断試験）に供する試験片の概略斜視図である。

【図4】本発明における接着性試験（引張剪断試験）に用いる試験装置の概略説明図である。

【図5】本発明の実施例5における積層体をうるために作製したラミネート試験板の概略断面図である。

【図6】本発明の実施例5においてえられた積層体の概略断面図である。

【符号の説明】

1 PFAシート

2、11 ガラス板

3 接着剤層

4 バイレックスガラス板

5 試験片

6 試験用治具

7 試験機

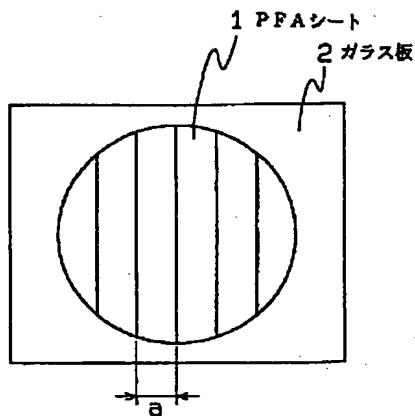
8 ヒドロキシル基含有PFAフィルム

9 官能基を含まないPFAフィルム

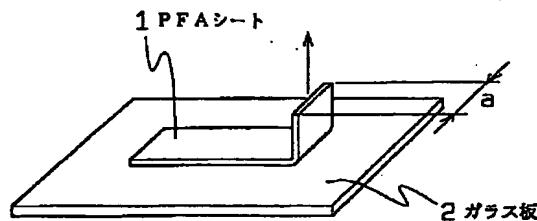
10 ポリイミドフィルム

10 12 アルミニウム板

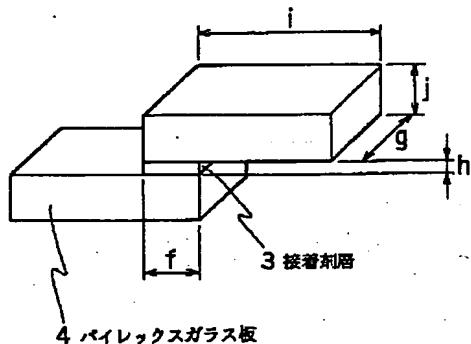
【図1】



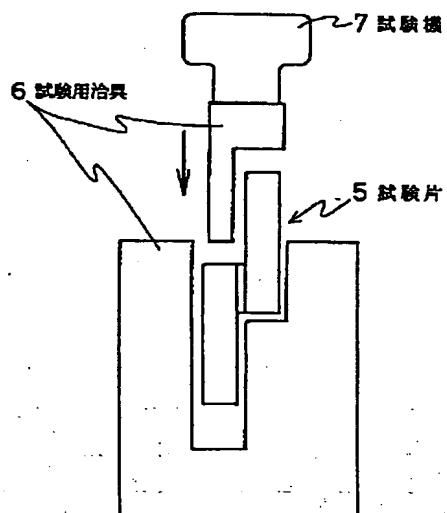
【図2】



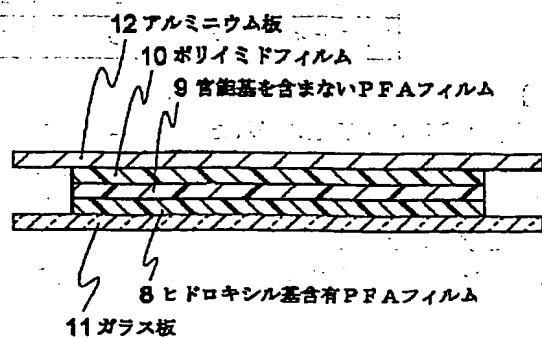
【図3】



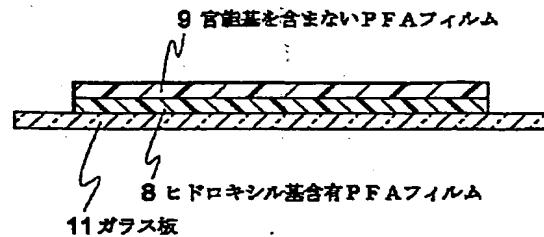
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 久米川 昌浩
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内
(72)発明者 岡 憲俊
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 実政 久人
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内
(72)発明者 清水 哲男
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

THIS PAGE BLANK (USPTO)